

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59057905
PUBLICATION DATE : 03-04-84

APPLICATION DATE : 29-09-82
APPLICATION NUMBER : 57168269

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : IIZUKA EIICHI;

INT.CL. : C01B 21/064 B01J 27/24

TITLE : PRODUCTION OF CUBIC BORON NITRIDE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain cubic BN having excellent mechanical strength and shape in a method for mixing a catalyst with hexagonal BN and subjecting the mixture to a high temp. and high pressure treatment, by using a preliminarily calcined compd. of the nitride which is specified in kind and compsn. ratio for the catalyst.

CONSTITUTION: This novel catalyst is obtd. by compounding $\text{Li}_3\text{N}:X:\text{BN}$ at (1~1.4):(1~1.4):3 molar ratio and heating the mixture at 800~1,300°C in an inert atmosphere of N_2 , Ar or the like (X is Mg_3N_2 or Sr_3N_2 or Be_3N_2). The structure, etc. of the material is unknown but the material is considered not to be a simple mixture. Since the mixture is obtd. as a melt, the melt is cooled to solidify in an inert gaseous atmosphere and the solidified mixture is ground. The resulted powder is compounded as the catalyst with hexagonal BN powder and both are uniformly mixed and the mixture is molded by compaction. The green compact is subjected to a high temp. and high pressure treatment, whereby the cubic BN is obtd.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑰ 公開特許公報 (A) 昭59-57905

⑯ Int. Cl.³
C 01 B 21/064
B 01 J 27/24

識別記号

府内整理番号
7508-4G
7059-4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑩ 立方晶窒化ホウ素の製造法

⑪ 特願 昭57-168269
⑫ 出願 昭57(1982)9月29日
⑬ 発明者 飯塚栄一

塩尻市大門四番町9の12

⑭ 出願人 昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9
号
⑮ 代理人 弁理士 菊地精一

明細書

1. 発明の名称

立方晶窒化ホウ素の製造法

2. 特許請求の範囲

六方晶窒化ホウ素と触媒とを併存させた状態で立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定である高温、高压領域に保持して立方晶窒化ホウ素を合成するに当り、前記触媒として $Li_3N : X : BN$ をモル比で (1 ~ 1.4) : (1 ~ 1.4) : 3 で配合し、予じめ 800 °C ~ 1300 °C の不活性雰囲気中で焼成したもの用いることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造法（上記で X は Mg_3N_2 又は Sr_3N_2 又は $B_{3}N_2$ ）。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な触媒を使用して六方晶窒化ホウ素（以下 HBN という）から立方晶窒化ホウ素（以下 CBN という）を製造する方法に関する。

周知のよう CBN はダイヤモンドに近い硬さを有し、しかも化学的安定性の点ではダイヤモンドより優れているため、研削材料（砥粒）として

の需要が増大しつつある。

上記のごとき CBN の工業的な製造方法としては、HBN の粉末と触媒粉末とを混合し、これを 40 ~ 60 kbar 程度の高圧力、1400 ~ 1600 °C 程度の高温で処理して、HBN を CBN に変換する方法が一般的である。このような方法に使用される触媒としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と窒素およびホウ素からなる窒化ホウ素系 3 元化合物例えば $Ca_3B_2N_4$ や Li_3BN_2 等が知られている。このような方法は、六方晶窒化ホウ素を触媒液へ溶け込ませ、合成条件下での共晶融体への溶解度が HBN より CBN の方が小さいことを利用して CBN を析出させるものである。

ところで研削材料（砥粒）としては、機械的強度、特に圧壊強度が高いことが必要であり、また強度に関連して粒子の形状性が良好なこと、すなわち扁平な形状であつたり鋭角状の形状であつたりせずに可及的に球形に近い形状であること、あ

特開昭59- 57905(2)

るいは表面の凹凸が少ないと等が要求される。しかるに前述の如く窒化物（2元化合物）や窒化ホウ素系3元化合物を触媒として用いた従来の立方晶窒化ホウ素製造方法においては、必ずしも充分な機械的強度、良好な形状性を有するCBNを得ることができるとは限らないのが実情である。すなわち従来の触媒を用いた方法では、製造条件の制御等を相当に精密かつ複雑にしなければ強度改善や形状性改善がなされないのが実情である。そこで本発明者等はCBNの強度改善、形状性改善を図る方法を確立すべく鋭意実験・研究を行ない、新規な触媒を開発し、これを用いることにより、強度、形状等の優れたCBNの製造に成功したものである。

この新規な触媒はLi₃N:X:BNをモル比で(1~1.4):(1~1.4):3の割合に配合し、N₂もしくはAr等の不活性雰囲気下、800~1300℃で加熱して得られるものである。上記でXはMg₃N又はSr₂N₂又はBe₃N₂である。

この加熱処理によつて生成する物質の構造等は

前記生成物の望ましくは150メッシュ以下の粉末5~50重量部、望ましくは10~30重量部を配合し、均一に混合して圧粉成形する。あるいはまた六方晶窒化ホウ素の粉末および上述の触媒粉末を、それぞれ各別に薄い板状に圧粉成形し、これらを前述の配合比で交互に積層する。このようにして得られた混合圧粉成形体もしくは積層体に対しCBNの熱力学的安定領域、好ましくは1300~1600℃の高温下で40~60kbarの高圧を加え、5分~40分保持する。斯くすれば立方晶窒化ホウ素の結晶粒が得られる。なおこれらの温度、圧力、保持時間は従来と同様である。上述のように高温・高圧を与える手段としては種々考えられるが、例えば第1図に示すような反応容器に前記混合圧粉成形体もしくは積層体を収容し、通電するとともにプレスにて加圧すれば良い。第1図において、容器外壁1は伝圧体としてのバイロフィライドによつて円筒状に作られ、その内側には黒鉛円筒体からなるヒーター2および隔壁材としてバイロフィライド8が配設されてい

明らかではない。しかし単なる混合物ではないと考えられる。なぜならこれらの混合物を触媒に用い、CBNを製造した場合とこの生成物を触媒とした場合とでは効果が異なるからである。

上記の処理において800℃未満では加熱の効果が現れない。また1300℃を越えると、生成物の分解が起つていると考えられる。加熱時間は20~60分程度あれば充分である。上記の温度範囲で混合物は発熱しながら溶融する。これらの点から混合物から何らかの化合物が生成したものと推測される。なお、前記でモル比を特定した理由は、この割合に混合加熱した場合が、触媒としてその効果が大となるからである。

溶融物は不活性ガス中雰囲気中で冷却凝固させ、150メッシュ以下程度に粉碎し、触媒として用いる。

次に前述のようにして得られた触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を製造する方法を説明する。

先ず六方晶窒化ホウ素の望ましくは150メッシュ以下の粉末100重量部に対し、触媒として

る。また容器の上下端にはそれぞれ通電用鋼製リング3および通電用鋼板4が配設され、その内側には焼結アルミナ板5および伝圧体としてのバイロフィライド6が配設され、そしてそのバイロフィライド6および隔壁材としてのバイロフィライド8によつて取囲まれる空間が反応原料を収容する收容室7となつてゐる。

以下に本発明の触媒を用いて立方晶窒化ホウ素を製造した実施例および既知の物質を触媒として用いて立方晶窒化ホウ素を製造した比較例を示す。
実施例1~6

それぞれ150メッシュ以下に粉碎された化合物を第1表に示す割合に混合し、白金容器に収容してN₂ガスを8ml/分の流量で流しながら電気炉にて加熱昇温させ、同表に示す条件下に保持した。反応生成物をN₂ガス気流中にて電気炉内で冷却し、その後N₂ガス雰囲気中で150メッシュ以下に粉碎した。

特開昭59- 57905 (3)

3に混合したもの（比較例3）を夫々触媒にして実施例と同様にCBNの製造を行なつた。

これらの実施例及び比較例の各条件及び結果を第2表に示す。

第 2 表

	HBN 触媒 (重量比)	圧力 (kb)	温度 (°C)	時間 (分)	収率 (%)	圧壊強度 (10 ⁸ Kg/m ²)
実 施 例	1	3	60	1500	10	38
	2	"	"	"	35	4.01
	3	"	"	"	40	4.12
	4	5	56	1450	20	45
比 較 例	1	3	56	1450	20	26
	2	"	60	1500	10	18
	3	"	"	"	20	22

なお、第2表中圧壊試験は次のようにして行なつたものである。すなわちWC-C製の直径10mmの上下のシリンダの下部シリンダ上に直径100

第 1 表

実施例 No.	配合比 (モル比)			温度 (°C)	時間 (分)
	Li ₃ N	Mg ₃ N ₂	Sr ₃ N ₂		
1	1	1		3	900
2	1.1	1.1		3	"
3	1.2		1.4	3	"
4	1.4		1.0	3	950
5	1.1	1.2		3	"
6	1	1		3	"

上記各実施例によつて得られた150メッシュ以下の粉末と150メッシュ以下のHBN粉末とを窒素雰囲気中にて均一に混合し、面圧力700kg/cm²で外径20mm、長さ20mmの円柱状に成形し、第1図に示す容器内に収容し、高圧プレスにて処理し、CBNを生成させた。

なお、比較のため、Li₃BN₂粉末（比較例1）及びLi₃N粉末、Mg₃N₂粉末、BN粉末をモル比で1.1:1.2:3に混合したもの（比較例2）及びLi₃N粉末、Sr₃N₂粉末、BN粉末をモル比で1:1:

~150μmのサンプル粒を1個置き、上部のシリンダを直流モータ駆動により降下させた。そして上部シリンダが下部シリンダ上のサンプル粒に接触する位置を電気的に検出し、これに対応する上下シリンダの表面間の距離Dを求めてこれを粒の直径とした。さらに荷重を増して行き、粒が破壊する総荷重Wから、周知のように次の(1)式

$$\sigma_t = W / (0.32 A) \quad \dots \dots (1)$$

により粒の破壊強度σ_tを求めた。但し実際にはそれぞれ50サンプルについて上述のような試験を行ない、Dの平均値およびWの平均値を求め、(1)式から平均破壊強度を算出した。なお(1)式は、例えば「理化学研究所報告 Vol 39, No 6」（昭和38年発行）、第310頁に吉川弘之によつて明らかにされている。

また表中、収率は配合したHBN（触媒は除く）に対して生成したCBNの比である。

上記実施例及び比較例で得られたCBN粒の代表例について電子顕微鏡写真を示す。倍率は夫々100倍である。第2図は実施例4のもの、第3

図は比較例3のものである。他の実施例、比較例についても同様であつた。この写真からわかるように本発明によるCBNは全体として球形に近く、しかも表面に微細な凹凸が少なく滑らかな形状をしていることがわかる。

さらに本発明によればCBNの収率を上げることができる外、以下のようないいえがある。

触媒組成物は予じめ焼成されているので、CBN生成の高温高圧処理時間が短縮でき、その分金型が高温高圧に曝されている時間が短くなるため金型の寿命が延びる。Li₃N、Mg₃N₂等は予じめBNと混合し、処理されているので、この間に反応が起つていると考えられ、CBN生成中にこの反応が起ることなく、触媒中にスムーズなHBNの溶解・析出が可能となり、高品位のCBNが生成する。予じめ焼成された触媒は安定な組織が出来るとと思われ、従来窒素等の雰囲気ボックス中でしか扱えなかつたものが大気中で充分安定であるため、保管、取扱いが極めて容易になり、CBN製造における再現性がよくなる。

特開昭59- 57905(4)

参考例

前記実施例と比較例によつて得られた砥粒の代表例についての研削試験を次に示す。

粒度は J I S 規格の # 120 / 140 を用い、常法に従つて電着砥石を製造した。砥石仕様、研削条件は以下の通り。

研削方式 淫式平面研削 (トラバースカット)
砥石仕様 1A1 180^D × 10^T × 3^X × 76.2^H
粒 度 # 120 / 140
集中度 100
砥石周速 1500 m / 分
テーブル送り 15 m / 分
クロス送り 2 mm / パス
切 込 20 μ / パス
研削液 ソリュブルタイプ
被削材 SKH-57 (HRC = 62)

結果は次の通り。

実施例4 比較例3
研削比 580 410
(研削比 = $\frac{\text{被削材の研削量(体積)}}{\text{砥石摩耗量(体積)}}$)

4. 図面の簡単な説明

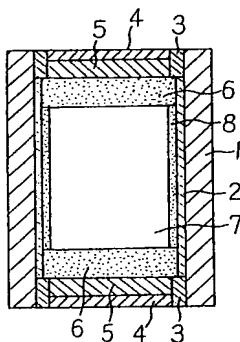
第1図は CBNを製造する際に使用される反応容器の一例を示す縦断面図、第2図はこの発明の実施例4によつて得られたCBN粒の顕微鏡拡大写真(100倍)、第3図は比較例3によつて得られたCBN粒の顕微鏡拡大写真(100倍)である。

1 … 容器外壁、 2 … ヒーター、
3 … 通電用鋼板リング、 4 … 通電用鋼板、
5 … アルミナ板、 7 … 原料収容室。

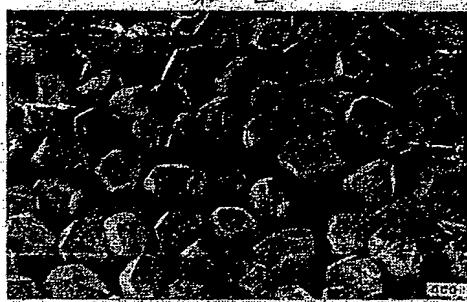
特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 萩地精一

第1図



第2図



第3図

